

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-018547

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

B41N 1/14  
G03F 7/00

(21)Application number : 11-194055

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 08.07.1999

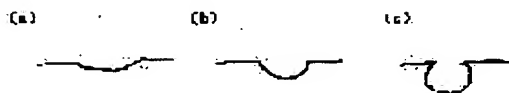
(72)Inventor : SUZUKI YUKO  
HIROSE SUMIO  
SASAGAWA TOMOYOSHI  
MASE HIROSHI  
SATO TORU

## (54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent hydrophilic property, excellent water resistance and plate wear together by setting a surface of a hydrophilic layer to a porous state in a lithographic printing plate mainly having the hydrophilic layer made of an organic material on a base material.

SOLUTION: The lithographic printing plate is constituted by arranging a hydrophilic layer set on its surface to a porous state on a base material. Thus, a surface area of the layer per unit area is increased, its water absorbing speed is improved, and a water storage action is given to the porous state to prevent adherence of an ink. In this case, the hydrophilic layer is formed mainly of an organic material, and preferably formed by crosslinking a hydrophilic polymer and a crosslinking agent. Then, pores of the porous state designate recesses lower than the surface, its diameter is set to 0.01 to 10  $\mu\text{m}$ , and a shape in a depth direction of the pore is formed, for example, as a tray shape (a), a semicircular shape (b) or a bottle shape (c). A total sum of an opening area on the surface of the hydrophilic layer is set to 1 to 90% per unit area.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.10.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithography version characterized by the front face of this hydrophilic layer being porosity in the lithography version which has the hydrophilic layer which mainly consists of the organic substance at least on a base material.

[Claim 2] The lithography version according to claim 1 characterized by for this hydrophilic layer constructing a bridge and forming it mainly in the hydrophilic polymer and the cross linking agent.

[Claim 3] The lithography version according to claim 1 or 2 characterized by the diameter of the hole of the front face of this hydrophilic layer being 0.01-10 micrometers.

[Claim 4] The lithography version according to claim 1 to 3 characterized by the sum totals of the opening area of the hole of the front face of this hydrophilic layer being 1% or more per unit area, and 90% or less.

[Claim 5] The lithography version according to claim 1 to 4 characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer by the boiling point's adding a solvent (60 degrees C or more and 120 degrees C or less) for the component which forms this hydrophilic layer, carrying out film production afterbaking of this hydrophilic layer to it, and evaporating this solvent.

[Claim 6] The lithography version according to claim 1 to 4 characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer by carrying out film production afterbaking and evaporating the matter using the component which can take the component itself which forms this hydrophilic layer, or its part, and becomes the low-molecular matter.

[Claim 7] The lithography version according to claim 1 to 4 characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer by mixing and distributing a particle with a refractory diameter of 0.01-10 micrometers, and dissolving this particle in the component which forms this hydrophilic layer after producing this hydrophilic layer.

[Claim 8] The lithography version according to claim 1 to 4 characterized by forming the surface hole by carrying out surface roughening of the front face of this hydrophilic layer using an abrasive material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithography version which has the hydrophilic layer which mainly consists of the organic substance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The printing approach currently generally used is roughly divided and there are four. Ink is collected at the place dented contrary to Toppan Printing where the pattern part to print is rising, and it, and intaglio printing which applies to which and imprints \*\*, mimeograph printing represented by screen-stencil, and the lithography which changes the polarity of the front face of an even version and imprints ink partially occur. The lithography of the four above-mentioned kinds of printing approaches is used, and most printings to current paper serve as a big commercial scene.

[0003] The front face of the lithography version consists of the non-streak section which repels ink, without ink making it adhere with the adhering streak section. Usually, the non-streak section is the front face which adsorbs water and holds it, and the non-streak section comes to repel [ section ] ink by giving water first to the non-streak section by actual printing. Therefore, with the lithography version, the non-streak section consists of a hydrophilic ingredient, and the property of this hydrophilic ingredient influences the engine performance of the lithography version greatly.

[0004] The printing version which has spread most as a lithography version is usually called the PS plate, and after graining the front face used as a hydrophilic ingredient, the layer which consists of a photosensitive ingredient of ink adhesion on the aluminum plate which performed anodic oxidation is manufactured. According to an image, it exposes to this PS plate, sensitization layer ingredients other than the streak section are removed, and the image which consists of the streak section and the non-streak section is formed on the printing version by exposing the hydrophilic aluminum front face of a substrate.

[0005] Although the process which removes a sensitization layer after exposure is called development, an alkaline solution and an organic solvent are usually used, and it needs processing of the waste fluid and is becoming a big problem from an environmental side.

[0006] Moreover, although the anodic oxidation aluminum which is a hydrophilic ingredient is excellent practically as a hydrophilic ingredient of the Taira version and is used widely, a production process is complicated, and since many chemical treatments are needed, reduction of the simplification and chemical treatment waste fluid is desired.

[0007] As one means for solving such a problem, it has a printability more than anodic oxidation aluminum and an EQC, and the hydrophilic ingredient for the printing versions using the organic resin which can be manufactured cheaply and simply is examined.

[0008] Furthermore, by using resin as a hydrophilic ingredient, give photosensitivity to resin itself, oleophilic resin is made to adhere to a front face, or it also becomes possible to change only the front-face nature of resin and to engrave without a development process with a liquid.

[0009] There is the following as an example of the hydrophilic ingredient using organic resin. In JP,56-2938,B, pigments, such as a titanium dioxide, are mixed with a urea-resin, what was hardened is used as a hydrophilic layer, and the lithography version which prepared on it the sensitization layer which consists of diazo resin is proposed. However, since this printing version of the hydrophilic property of a urea-resin is insufficient, if printing number of sheets increases, ink will adhere to the hydrophilic ingredient front face to which ink originally should not adhere, and there is a problem that the non-streak section of printed matter will become dirty in ink. Furthermore, the fault that it was low and print durability was bad also had the adhesion of a urea-resin layer and diazo resin.

[0010] In JP,60-52392,A, JP,63-249695,A, JP,63-262288,A, and JP,63-309441,A, the approach of recording an image on the front face by the ink jet method is proposed as the printing version using the hydrophilic front face which sulfonated the hydrophobic giant-molecule (bridge formation) front face. Moreover, in JP,57-179852,A, the printing version using the hydrophilic front face which manufactured by carrying out the surface light graft polymerization of the hydrophilic monomers, such as acrylamide, to front faces, such as an epoxy resin, is proposed. However, especially since hydrophilization only of the front face is carried out very much, these printing versions have the problem that a hydrophilic property will be lost by friction, in printing of a high speed and long duration.

[0011] Moreover, what is used for the printing version engraved by electrophotographic technology like JP,48-9802,A, JP,57-205196,A, and JP,63-317388,A as a hydrophilic layer using resin is known. Although what distributed inorganic pigments, such as a zinc oxide, is used as a hydrophilic layer into a hydrophilic polymer binder with these

printing versions, if it remains as it is, the ink resilience is inadequate and the hydrophilization processing called etching is required.

[0012] Thus, sufficient hydrophilic property, and a water resisting property and print durability have the relation of a trade-off, and, for the moment, the ingredient in which a good property is shown by no processing is not known for the hydrophilic ingredient using resin. Recently, in order to cancel this trade-off like JP,10-16176,A, JP,10-58636,A, and JP,10-62970,A, the hydrophilic layer ingredient which has phase separation structure as a hydrophilic ingredient is proposed. However, although the latex of a hydrophobic polymer was mixed with the hydrophilic polymer solution with these printing versions, since it is manufactured by spreading, in order to obtain sufficient water resisting property, a lot of hydrophobic polymers are required, and it is difficult [ it ] too to reconcile a hydrophilic property and a water resisting property.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to always maintain a hydrophilic property while the hydrophilic layer which mainly consists of the organic substance prints, it must have the hydrophilic group of a considerable amount. And if water absorption speed is gathered, a hydrophilic group is utterly made [ many ] or the amount of hydrophilic polymers is increased, the water resisting property of the whole paint film and print durability will fall. Conversely, if the rate of a cross linking agent is increased in order to build a hydrophilic layer with print durability, it will be hard coming to absorb water, and it cannot be used for printing. This invention makes it a technical problem to obtain the lithography version which has the hydrophilic layer equipped with a hydrophilic property, and a water resisting property and print durability.

[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention is for solving said technical problem, and consists of the following configurations. Namely, this invention is set for the lithography version which has the hydrophilic layer which mainly consists of the organic substance at least on (1) base material. The lithography version characterized by the front face of this hydrophilic layer being porosity, the lithography version given in (1) characterized by for hydrophilic (2) this layer constructing a bridge and forming it mainly in the hydrophilic polymer and the cross linking agent, (3) The diameter of the hole of the front face of this hydrophilic layer The lithography version (1) characterized by being 10 micrometers, or given in 0.01 - (2), (4) The sum total of the opening area of the hole of the front face of this hydrophilic layer 1% or more per unit area, The lithography version given in either of (1) - (3) characterized by being 90% or less, (5) by the boiling point's adding a solvent (60 degrees C or more and 120 degrees C or less) for the component which forms this hydrophilic layer, carrying out film production afterbaking of this hydrophilic layer to it, and evaporating this solvent The lithography version given in either of (1) - (4) characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer, (6) by carrying out film production afterbaking and evaporating the matter using the component which can take the component itself which forms this hydrophilic layer, or its part, and becomes the low-molecular matter The lithography version given in either of (1) - (4) characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer, (7) by mixing and distributing a particle with a refractory diameter of 0.01-10 micrometers, and dissolving this particle in the component which forms this hydrophilic layer after producing this hydrophilic layer The lithography version given in either of (1) - (4) characterized by forming the hole of the front face of this hydrophilic layer, (8) -- the lithography version given in either of (1) - (4) characterized by forming the surface hole by carrying out surface roughening of the front face of this hydrophilic layer using an abrasive material -- it comes out.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The lithography version of this invention is characterized by having the hydrophilic layer whose front face is porosity on a base material. By taking this configuration, the hydrophilic layer surface area per unit area of the printing version can be increased, and water absorption speed can be raised. Moreover, since a surface hole is covered with water, it becomes possible to bar adhesion of the ink from an inking roller.

[0016] The base material used for the printing version for the Taira versions in this invention is not extended at the time of printing, or deforms, does not change a dimension, when it prints in large quantities, it cannot be easily worn out, a hydrophilic layer swells it, and especially if adhesion falls and does not exfoliate, the quality of the material is not restricted.

[0017] The plate and foil which consist of metals, such as an alloy by the thing and aluminum which processed the front face of an aluminum plate or aluminum, and other metals, copper, and iron, as an example of this base material can be used. Moreover, the film which consists of an organic polymer is also usable. Polyethylene terephthalate, polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc. are mentioned. Paper is also usable if not much much number of sheets is not printed. Paper of fine quality, coat paper, the paper into which the front face was processed by resin, the paper which used the synthetic polymer as the raw material, printing paper, etc. are mentioned.

[0018] This base material may be used as it is, may apply a polymer and a surface treatment agent for a front face, and may improve the adhesion and spreading nature of a hydrophilic layer. Moreover, irregularity may be made mechanically and chemically on a base material front face, and a touch area with a hydrophilic layer may be increased. Moreover, in order to improve print durability, the laminating of the layer more than one layer or two-layer may be carried out to a base material front face. The thickness of this base material is 20 micrometers - 2mm, and especially desirable thickness is 50-500 micrometers.

[0019] Preferably, the hydrophilic layer which mainly consists of the organic substance in this invention constructs a bridge, and a hydrophilic polymer and a cross linking agent are mainly formed.

[0020] As for the hydrophilic polymer which can be used in this invention, the following is mentioned (refer to the

volume on application of new and a water-soluble polymer, and "commercial-scene" Shinji Nagatomo, and CMC Co., Ltd.).

[0021] Gelatin, glia, the collagen and casein that consist of protein in a natural product, Chondroitin sodium acetate, an agar, an alginic acid, a carrageenan, A furcellaran, tamarind gum, gum arabic, guar gum, locust bean gum, Tolan gun TOGAMU, xanthan gum, pectin, cyclodextrin, As water-soluble polysaccharide, starch, an amylose, an amylopectin, glycogen, A monosaccharide, the pullulan which fermented and made disaccharide, a dextran, the carboxymethyl cellulose of a cellulosic, methyl cellulose, a propyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, cellulose acetate phthalate, etc. are mentioned. Furthermore, the copolymer incorporated in the polymer is sufficient as a cellulosic.

[0022] A salt like [ in a synthetic polymer ] the Pori (meta) acrylic acid, Pori (meta) acrylic-acid sodium, or ammonium, The Pori (meta) acrylamide, the poly dialkyl (meta) acrylamide, A Polly N-vinyl acetamide, the poly allylamine, poly allylamine chloride, Polyethyleneimine, polyvinyl alcohol, the poly butyral, a polyvinyl acetal, Homopolymers, such as polyethylene oxide, a polyvinyl pyrrolidone, polyester, and polyacetal, Copolymers, such as polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate, an isobutene-maleic anhydride, a methyl-vinyl-ether-maleic anhydride, and a vinyl acetate methyl acrylate, the thing which carried out hydrolysis and addition and denaturalized in a part of polymer, a saponification object, etc. are usable.

[0023] Moreover, a vinyl sulfonic acid, sodium vinylsulfonate, polyoxyethylene acrylic sulfonic-acid sodium, An acrylic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, polyoxyethylene (meta) acrylate, (Meta) Hydroxy ethylene vinyl ether, hydroxy ethylene (meta) acrylate, Trimethylol propane monochrome (meta) acrylate, pentaerythritol monochrome (meta) acrylate, Acrylamide, mono-methylol (meta) acrylamide, (Meta) (Urea) -N-ethylene acrylate, (urea)-N-ethyl vinyl ether, A METAKU roil dicyandiamide, dimethylaminoethyl methacrylate, Diacetone acrylamide, N-methylenebis acrylamide, ethylene oxide, Propylene oxide, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, vinyl ethyl ether, N-ethylene imino ethyl methacrylate, etc. may be used for all or a part, and the polymer of a hydrophilic property may be compounded.

[0024] The copolymer and block polymer which added a part of low monomer of not only a homopolymer but a hydrophilic property are sufficient as the above hydrophilic polymers. Moreover, in order to control a membranous hydrophilic property and print durability, you may use it, mixing with others and a polymer. The emulsion to which the hydrophobic polymer furthermore also covered the front face by the polymer of a hydrophilic property may be used.

[0025] Since many of these polymers have solubility to the water after film production and there is much what cannot expect print durability, it is desirable to use a cross linking agent. Moreover, in order to make a front face into porosity, a cross linking agent may be required. Therefore, it is desirable to construct a bridge by the following cross linking agents. Urea formalin resin, melamine formalin resin, dicyandiamide formalin resin, Methylol melamine resin, alkoxy methyl melamine resin, alkoxy methyl group imino group content melamine resin, An isocyanate radical content compound, an amine and an aziridine compound, the fourth class amine compound, An azo compound, a quinone and a quinonedioxime derivative, a halogenated compound, Hydroxyl group-containing compound, a nitril content compound, an acetate content compound, a carboxylic-acid content compound, An aldehyde content compound, a glycidyl ether radical content compound, a glycidyl ester group content compound, An epoxy group content compound, an unsaturated bond content compound, a borane compound, a boric-acid compound, phosphorus compounds, a metallic oxide, a peroxide, a sulfide, a metal halogenide, an organic metal halogenide, an organic-acid metal salt, a metal alkoxide, an organometallic compound, etc. can be used. These may combine one kind or two kinds or more. In order to construct a bridge in these cross linking agents, an additive like a catalyst or a reaction accelerator may be added.

[0026] In order to apply these polymers and a cross linking agent, you may dilute with a suitable solvent. Water, a methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, Alcohols, such as n-butanol, i-butanol, a sec-butanol, and a tert-butanol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Ester, such as ethyl acetate and butyl acetate, methyl cellosolve, ethylcellosolve, Halogen system solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as aliphatic hydrocarbon systems, such as ether, such as cellosolves, such as butyl cellosolve, wood ether, and the isobutyl ether, a hexane, and an octane, toluene, and a xylene, and chloroform, etc. are usable.

[0027] The matter exposed in order to manufacture the place which receives ink partially on a hydrophilic layer front face may be mixed. Organic dye and pigments, such as metallic carbide, such as metallic oxides, such as carbon black, titanium oxide, and a zinc oxide, and titanium carbide, a metal boride, cyanine dye, phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, azo dye, and quinone system coloring matter, are usable.

[0028] Moreover, a filler may be mixed in order to control the film production nature and print durability of a hydrophilic layer. Inorganic fillers, such as a silica, and an alumina, talc, and the organic filler which consists of a melamine or acrylic powder are usable.

[0029] Furthermore, various additives may be used in order to adjust the property of a hydrophilic layer. A leveling agent, a wetting agent, a crawling inhibitor, a viscosity controlling agent, a wettability improver, etc. are usable.

[0030] These ingredients are mixed and it applies to a base material. Spreading and a roll coat using the wire bar and the doctor blade as the approach, a spray coat, screen-stencil, a DIP coat, a spin coat, etc. are mentioned. The thickness of a hydrophilic layer is about 0.5-10 micrometers.

[0031] When a bridge needs to be constructed after applying to a base material, a bridge may be constructed by heating, humidification, UV irradiation, EB exposure, etc.

[0032] It is the description that the lithography version of this invention has porosity on the front face of a

hydrophilic layer. The "hole" as used in the field of this invention points out the part which is dented rather than the maximum front face of the thickest part, and is low rather than has the flat maximum front face of a hydrophilic layer. And although the configuration of the depression may be circular or a triangle or a polygon is sufficient, the major axis of the hole of the depth of 0.01 micrometers - 10 micrometers and a hole is below the thickness of 0.01 micrometers or more and a hydrophilic layer from the edge of a depression.

[0033] As shown in drawing 1 (a), a pan form is sufficient as the configuration of the depth direction of this hole, as shown in drawing 1 (b), a hemicycle is sufficient as it, as shown in drawing 1 (c), it may be a \*\* form, and it may be larger than opening in a hole.

[0034] As for the lithography version of this invention, it is desirable that the sum totals of the opening area of the hole of the front face of a hydrophilic layer are 1% or more per unit area and 90% or less.

[0035] Although there are some approaches and it is concretely shown below in order to open a hole in a front face, this invention is not limited to these.

\*\* When forming a hydrophilic layer, the boiling point adds the solvent (60 degrees C or more and 120 degrees C or less) which is easy to volatilize for the component which forms a hydrophilic layer, carry out film production afterbaking of the hydrophilic layer to it, evaporate the solvent, and open a hole.

\*\* Adjust the component of a hydrophilic layer so that components, such as a polymer contained in a hydrophilic layer, and a cross linking agent, an additive, or the part of those can be taken, it may become the low-molecular matter and it may evaporate after film production. You may adjust so that the low-molecular matter may evaporate according to processes (bridge formation process), such as heating and humidification.

\*\* Mix and distribute a fine particle with a refractory for the component contained in a hydrophilic layer diameter of 0.01-10 micrometers, melt the particle after producing a hydrophilic layer with the solvent which dissolves the particle, and open a hole. use the solvent which only the particle dissolves, the hydrophilic layer was made to construct a bridge, and solvent resistance was raised — you may back-dissolve.

\*\* Carry out surface roughening of the hydrophilic layer front face using a mechanical approach, and form a hole. For example, you may grind against sandblasting or an abrasive material.

[0036] Thus, with the lithography version of this invention obtained, in order to avoid the blemish at the time of handling of a hydrophilic layer, and adhesion of dust, a protective layer and a protection film may be prepared in the front face.

[0037]

[Example] Although the example in this invention is shown concretely below, this invention is not limited to the following examples.

(Example 1) The following presentation A for hydrophilic layers was applied to the PET film (Teijin make, 188 micrometers of film thickness) front face by wire bar #10.

[The presentation A for hydrophilic layers]

Poly acrylamide (molecular weight 10000, 20 % of the weight of solution concentration)

300 weight sections melamine resin (Cymel 350: product made from Mitsui SAITEKKU) 40 weight sections catalyst (dodecylbenzenesulfonic acid) (70 % of the weight of solution concentration) 2 weight \*\*\*\* The bridge was constructed in 120-degree-C 3 hours after 400 weight sections spreading, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 2 micrometers of thickness was obtained. When the front face after bridge formation was observed by SEM, the hole with an average diameter of 1 micrometer was seen on the front face of a hydrophilic layer, and the rate of opening area of the hole per unit area was 16%.

[0038] (Example 2) As an under-coating layer, the polyvinyl butyral was applied to the aluminum version (thickness of 200 micrometers) front face so that it might become the thickness of 1 micrometer. The presentation B for hydrophilic layers was applied for the solvent by wire bar #16 on the under-coating layer after desiccation.

[The presentation B for hydrophilic layers]

Hoe prong 3150B (the Mitsui Chemicals make, molecular weight 20000) 375 weight sections melamine resin (Cymel 701: product made from Mitsui SAITEKKU) The bridge was constructed in 180-degree-C 15 minutes after 50 weight sections spreading, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 3.2 micrometers of thickness was obtained. When the front face was observed by SEM, the hole with an average diameter of 0.5 micrometers was seen, and the rate of opening area of the hole per unit area was 7%.

[0039] (Example 3) The sodium chloride grain finely ground to the presentation C for hydrophilic layers was often mixed, and homogeneity was distributed. It applied to the PET front face by wire bar #20 after that. After making 150 degrees C construct a bridge for 20 minutes, it attached to the room temperature at the water after cooling, and the sodium chloride was eluted, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 8 micrometers of thickness was obtained. When the front face was observed by SEM, the hole with an average diameter of 5 micrometers was seen, and the rate of opening area per unit area was 50%.

[The presentation C for hydrophilic layers]

The Pori (acrylic-acid-acrylonitrile) copolymer ethanol solution (10 % of the weight of solution concentration) 400 weight sections ethylene glycol diglycidyl ether 60 weight sections sodium chloride Five weight sections [0040]

(Example 4) The presentation D for hydrophilic layers was applied to the PET front face by wire bar #30. After making 150 degrees C construct a bridge for 20 minutes and obtaining the hydrophilic layer of 9 micrometers of thickness, sandblasting processing of the front face was carried out. When observed by SEM, the hole with an average diameter of 8 micrometers was seen, and the rate of opening area per unit area was 60%.

[The presentation D for hydrophilic layers]

Hoe prong A-330H (Mitsui Chemicals make) 300 weight sections urea-resin (Euro id C1 : Mitsui Chemicals make) 20 weight sections ammonium chloride One weight section [0041] (Example 5) The following presentation E for hydrophilic layers was applied to the PET film (Teijin make, 188 micrometers of film thickness) front face by wire bar #16. 150 degrees C was heated after that for 1 hour, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 3.5 micrometers of thickness was obtained. When the front face was observed by SEM, the hole with an average diameter of 0.1 micrometers was seen, and the rate of opening area per unit area was 20%.

[The presentation E for hydrophilic layers]

DIN capo bar W24 (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, PVA)

(20 % of the weight of solution concentration) 300 weight sections glyoxal (Tokyo formation make, 40 % of the weight of solution concentration) 100 weight sections methanol 50 weight sections [0042] (Example 1 of a comparison) The following presentation F for hydrophilic layers was applied to the PET film (Teijin make, 188 micrometers of film thickness) front face by wire bar #10. 110 degrees C was heated after that for 1 hour, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 3 micrometers of thickness was obtained. The front face was even when observed by SEM.

[The presentation F for hydrophilic layers]

DIN capo bar W24 (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, PVA)

(20 % of the weight of solution concentration) 300 weight sections glyoxal (Tokyo formation make, 40 % of the weight of solution concentration) The 100 weight sections [0043] (Example 2 of a comparison) The following presentation G for hydrophilic layers was applied to the PET film (Teijin make, 188 micrometers of film thickness) front face by wire bar #10. 110 degrees C was heated after that for 1 hour, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 2 micrometers of thickness was obtained. The front face was even when observed by SEM.

[The presentation G for hydrophilic layers]

DIN capo bar W24 (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, PVA)

(20 % of the weight of solution concentration) 190 weight sections glyoxal (Tokyo formation make, 40 % of the weight of solution concentration) Five weight sections [0044] (Example 3 of a comparison) The presentation H for hydrophilic layers was applied to the PET front face by wire bar #20. 150 degrees C was made to construct a bridge for 20 minutes, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 8 micrometers of thickness was obtained. The front face was even when observed by SEM.

[The presentation H for hydrophilic layers]

Pori (acrylic-acid-acrylonitrile) copolymer MEK solution (20 % of the weight of solution concentration) 200 weight sections ethylene glycol diglycidyl ether 60 weight sections [0045] (Example 4 of a comparison) The presentation I for hydrophilic layers was applied to the PET front face by wire bar #30. 150 degrees C was made to construct a bridge for 20 minutes, and the lithography version which has the hydrophilic layer of 9 micrometers of thickness was obtained. The front face was even when observed by SEM.

[The presentation I for hydrophilic layers]

Hoe prong A-330H (Mitsui Chemicals make) 300 weight sections urea-resin (Euro id C1 : Mitsui Chemicals make) 20 weight sections ammonium chloride One weight section [0046] (The evaluation approach) The examining method which shows below the lithography version obtained in the example and the example of a comparison estimated.

<<water absorption test>> Deionized water is infiltrated into a cotton swab and a film front face is ground once against it.

O: the wettability of water is good and sucks in water in an instant.

\*\* : Absorption of water is late.

x: Water is crawled, and do not keep and absorb.

<<scratch trial>> Deionized water is infiltrated into a cotton swab and the front face of a hydrophilic layer is ground against it 50 round trips by the fixed force.

O: with no change in a hydrophilic layer.

\*\* : A few can be deleted.

x: Separate completely.

<<lithography trial>> It sets to the offset press, and it prints on paper, supplying dampening water and ink from a roller.

O: although ink adheres to a PET front face, ink does not adhere to the resin part for hydrophilic layers.

\*\* : Carry out the greasing of the resin part for hydrophilic layers.

x : P Ink as well as ET film adheres.

[0047]

[Table 1]

## 試験結果

	吸水性試験	スクラッチ試験	印刷試験	コメント
実施例 1	○	○	○	
実施例 2	○	○	○	
実施例 3	○	○	○	
実施例 4	○	○	○	
実施例 5	○	○	○	
比較例 1	△	○	×	吸水性低い
比較例 2	○	△	膜が剥離	塗膜が弱い
比較例 3	○	○	×	地汚れする
比較例 4	△	○	×	水の吸い込みが遅い

[0048] Since the printing version of this invention has porosity on the front face of a hydrophilic layer, its water absorption speed is quick, and it has the holding power of water so that clearly from a table. Therefore, since the rate of a cross linking agent can be increased, it is possible to make reinforcement of a hydrophilic layer high.

[0049]

[Effect of the Invention] The lithography version which has the hydrophilic layer equipped with a hydrophilic property, and a water resisting property and print durability by this invention can be obtained.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-18547

(P2001-18547A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-194055

(22) 出願日 平成11年7月8日 (1999.7.8)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 鈴木 祐子

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 広瀬 純夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 笹川 知由

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版

(57) 【要約】

【解決手段】 基板上に、少なくとも主として有機物からなる親水性層を有する平版印刷版において、該親水性層の表面が多孔質であることを特徴とする平版印刷版。

【効果】 本発明の印刷版は、親水性と耐水性・耐刷性を備えた親水性層を有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、少なくとも主として有機物からなる親水性層を有する平版印刷版において、該親水性層の表面が多孔質であることを特徴とする平版印刷版。

【請求項2】 該親水性層が主として親水性ポリマーと架橋剤を架橋して形成されていることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版。

【請求項3】 該親水性層の表面の孔の直径が0.01～1.0 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の平版印刷版。

【請求項4】 該親水性層の表面の孔の開口面積の合計が単位面積あたり1%以上、90%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版。

【請求項5】 該親水性層を形成する成分に、沸点が60℃以上、120℃以下の溶剤を添加し、該親水性層を製膜後加熱して該溶剤を蒸発させることにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版。

【請求項6】 該親水性層を形成する成分自身またはその一部分がとれて低分子物質になる成分を用い、製膜後加熱してその物質を蒸発させることにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版。

【請求項7】 該親水性層を形成する成分に難溶の直径0.01～1.0 $\mu\text{m}$ の粒子を混合・分散して該親水性層を製膜後、該粒子を溶解することにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版。

【請求項8】 該親水性層の表面を研磨剤を用いて粗面化することにより表面の孔が形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は主として有機物からなる親水性層を有する平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に使われている印刷方法は大きく分けて4つある。印刷したい図柄部分が盛り上がっている凸版印刷、それとは逆に凹んだところにインクを溜めて圧をかけて転写する凹版印刷、スクリーン印刷に代表される孔版印刷、そして、平らな版の表面の極性を変えてインクを部分的に転写する平版印刷がある。現在紙への印刷の殆どは上記4種類の印刷方法のうちの平版印刷が使われており大きな市場となっている。

【0003】平版印刷版の表面はインクを付着する画線部と、インクが付着させずに反発する非画線部からなっている。通常は非画線部は水を吸着し保持する表面になっており、実際の印刷ではまず非画線部に水を与えることにより非画線部がインクを反発するようになる。従って、平版印刷版では非画線部は親水材料からなってお

り、この親水材料の特性は平版印刷版の性能を大きく左右する。

【0004】平版印刷版として最も普及している印刷版は通常PS版と呼ばれており、親水性材料となる表面を砂目立てしたのち陽極酸化を行ったアルミニウム板の上に、インク付着性の感光性材料からなる層が製造されている。このPS版に対し画像に従い露光を行い、画線部以外の感光層材料を除去し、下地の親水性アルミニウム表面を露出させることにより印刷版上に画線部と非画線部からなる画像が形成される。

【0005】露光後に感光層を除去するプロセスは現像と呼ばれるが、通常アルカリ性の溶液や、有機溶媒が用いられその廃液の処理が必要であり環境面から大きな問題になりつつある。

【0006】また、親水性材料である陽極酸化アルミニウムは平版の親水性材料として実用上優れており広く使用されているが、製造工程が複雑で多くの化学処理を必要とするためその簡易化と化学処理廃液の低減が望まれている。

【0007】このような問題を解決するための一つの手段として、陽極酸化アルミニウムと同等以上の印刷適性を有し、安価で簡易に製造できる有機樹脂を用いた印刷版用親水材料が検討されている。

【0008】さらに、親水材料として樹脂を用いることにより、樹脂そのものに感光性を持たせたり、表面に親油性の樹脂を付着させたり、樹脂の表面性のみを変更して液体による現像工程無しに製版することも可能となる。

【0009】有機樹脂を用いた親水性材料の具体例としては以下のようなものがある。特公昭56-2938号公報では、尿素樹脂と二酸化チタン等の顔料を混合し、硬化したものを親水層とし、その上にジアゾ樹脂からなる感光層を設けた平版印刷版が提案されている。しかし、この印刷版では尿素樹脂の親水性が不十分なため、印刷枚数が多くなると本来インクが付着しないはずの親水材料表面にインクが付着し、印刷物の非画線部がインクで汚れてしまうという問題がある。さらに、尿素樹脂層とジアゾ樹脂との密着性が低く耐刷性が悪いという欠点もあった。

【0010】特開昭60-52392号公報、特開昭63-249695号公報、特開昭63-262288号公報、特開昭63-309441号公報等では、疎水性の（架橋）高分子表面をスルホン化した親水性表面を用いた印刷版と、その表面にインクジェット方式で画像を記録する方法が提案されている。また、特開昭57-179852号公報ではエポキシ樹脂等の表面にアクリルアミド等の親水性モノマーを表面光グラフト重合することにより製造した親水性表面を用いた印刷版が提案されている。しかし、これらの印刷版はごく表面のみが親水化されているため特に高速、長時間の印刷では摩擦によ

り親水性が失われてしまうという問題がある。

【0011】また、樹脂を用いた親水性としては特開昭48-9802号公報、特開昭57-205196号公報、特開昭63-317388号公報等のように電子写真技術により製版される印刷版に用いられているものが知られている。これらの印刷版では親水性ポリマーバインダー中に酸化亜鉛等の無機顔料を分散したものが親水性層として用いられるが、そのままではインク反発性が不十分でエッチングと呼ばれる親水化処理が必要である。

【0012】このように、樹脂を用いた親水材料では、十分な親水性と、耐水性、耐刷性がトレードオフの関係にあり、無処理で良好な特性を示す材料は今のところ知られていない。最近では、特開平10-16176号公報、特開平10-58636号公報、特開平10-62970号公報等のようにこのトレードオフを解消するために親水材料として相分離構造を有する親水性層材料が提案されている。しかし、これらの印刷版では親水性ポリマー溶液と疎水性ポリマーのラテックスを混合したものの塗布により製造されているため、十分な耐水性を得るために多量の疎水性ポリマーが必要であり、親水性と耐水性を両立させることはやはり困難である。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】主として有機物からなる親水性層が印刷中に常に親水性を保つためには相当量の親水基を有していなければならない。そして、吸水スピードを上げようとして親水基を多くしたり親水性ポリマー量を増やすと塗膜全体の耐水性、耐刷性が低下してしまう。逆に耐刷性のある親水性層をつくるため架橋剤の割合を増やすと吸水しにくくなり印刷に使用できない。本発明は、親水性と耐水性・耐刷性を備えた親水性層を有する平版印刷版を得ることを課題とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するためのものであり、以下の構成からなる。すなわち、本発明は、(1) 基材上に、少なくとも主として有機物からなる親水性層を有する平版印刷版において、該親水性層の表面が多孔質であることを特徴とする平版印刷版、(2) 該親水性層が主として親水性ポリマーと架橋剤を架橋して形成されていることを特徴とする(1)記載の平版印刷版、(3) 該親水性層の表面の孔の直径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)又は(2)記載の平版印刷版、(4) 該親水性層の表面の孔の開口面積の合計が単位面積あたり1%以上、90%以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷版、(5) 該親水性層を形成する成分に、沸点が $60^\circ\text{C}$ 以上、 $120^\circ\text{C}$ 以下の溶剤を添加し、該親水性層を製膜後加熱して該溶剤を蒸発させることにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版、(6) 該親水性層を形成する成分自身またはその一

部分がとれて低分子物質になる成分を用い、製膜後加熱してその物質を蒸発させることにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする(1)～

(4)のいずれかに記載の平版印刷版、(7) 該親水性層を形成する成分に難溶の直径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を混合・分散して該親水性層を製膜後、該粒子を溶解することにより、該親水性層の表面の孔が形成されていることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版、(8) 該親水性層の表面を研磨剤を用いて粗面化することにより表面の孔が形成されていることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版、である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の平版印刷版は、基材上に、表面が多孔質である親水性層を有することを特徴とするものである。該構成をとることによって印刷版の単位面積当たりの親水性層表面積を増やし、吸水スピードを向上させることができる。また、表面の孔に水が溜まるためインクローラーからのインクの付着を妨げることが可能となるのである。

【0016】本発明における平版用印刷版に用いられる基材は、印刷時に伸びたり変形して寸法が変わらず、大量に印刷した場合に摩耗しにくく、親水性層が膨潤して密着性が低下し剥離しなければ特に材質を制限しない。

【0017】該基材の具体例としては、アルミ板やアルミの表面を処理したもの、アルミと他の金属による合金、銅、鉄等の金属からなる板や箔を使用できる。また、有機ポリマーからなるフィルムも使用可能である。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が挙げられる。あまりたくさんの枚数を印刷しなければ紙も使用可能である。上質紙、コート紙、樹脂で表面を加工した紙、合成ポリマーを原料とした紙、印画紙等が挙げられる。

【0018】該基材はそのまま用いても良いし、表面をポリマーや表面改質剤を塗布して親水性層の密着性や塗布性を改良しても良い。また、基材表面に機械的、化学的に凹凸を作り親水性層との接触面積を増やしても良い。また、耐刷性を向上するために基材表面に1層、または2層以上の層を積層しても良い。該基材の厚みは $20 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ であり、特に望ましい厚みは $50 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

【0019】本発明において主として有機物からなる親水性層は、好ましくは主として親水性ポリマーと架橋剤を架橋して形成されるものである。

【0020】本発明において使用できる親水性ポリマーは以下のようなものが挙げられる(「新・水溶性ポリマーの応用と市場」長友新治 編、株式会社シーエムシー参照)。

【0021】天然物では、タンパク質からなるゼラチン、膠、コラーゲンやカゼイン、コンドロイチン酢酸ナ

トリウム、寒天、アルギン酸、カラギーナン、ファースレラン、タマリンドガム、アラビアゴム、グアーガム、ローカストビーンガム、トランガントガム、キサントガム、ペクチン、シクロデキストリン、水溶性多糖類としてデンプン、アミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、単糖、二糖類を発酵して作ったプルラン、デキストラン、セルロース誘導体のカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸フタル酸セルロース等が挙げられる。さらにセルロース誘導体がポリマー内に組み込まれたコポリマーでも良い。

【0022】合成ポリマーではポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウムやアンモニウムのような塩、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリジアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアリルアミン、ポリアリルアミンクロライド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリブチラール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアセタール等のようなホモポリマー、ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル、イソブテン-無水マレイン酸、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸、酢酸ビニルアクリル酸メチル等のような共重合体、ポリマーの一部を加水分解や付加をして変性したもの、酸化物等が使用可能である。

【0023】またビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアクリルスルホン酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチレンビニルエーテル、ヒドロキシエチレン（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、モノメチロール（メタ）アクリルアミド、（ユリア）-N-エチレンアクリレート、（ユリア）-N-エチルビニルエーテル、メタクロイルジシアンジアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、N-メチレンビスアクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビニルエチルエーテル、N-エチレンイミノエチルメタクリレート等を全部または一部に用いて親水性のポリマーを合成しても良い。

【0024】上記のような親水性ポリマーはホモポリマーだけでなく親水性の低いモノマーを一部加えたコポリマー、ブロックポリマーでも良い。また膜の親水性や耐刷性をコントロールするため他のポリマーと混合して使用しても良い。さらに疎水性ポリマーでも表面を親水性のポリマーで覆ったエマルジョンを使用しても良い。

【0025】これらのポリマーの多くは製膜後水に対し

て溶解性があるため耐刷性が期待できないものが多いので、架橋剤を使用することが好ましい。また、表面を多孔質にするためには架橋剤が必要な場合がある。そのため以下のような架橋剤で架橋することが望ましい。尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ジシアンジアミドホルマリン樹脂、メチロールメラミン樹脂、アルコキシメチルメラミン樹脂、アルコキシメチル基イミノ基含有メラミン樹脂、イソシアナート基含有化合物、アミンおよびアジリジン化合物、四級アミン化合物、アゾ化合物、キノンおよびキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、水酸基含有化合物、ニトリル含有化合物、アセテート含有化合物、カルボン酸含有化合物、アルデヒド含有化合物、グリシジルエーテル基含有化合物、グリシジルエステル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、不飽和結合含有化合物、ボラン化合物、ホウ酸化合物、リン化合物、金属酸化物、過酸化物、硫化物、金属ハロゲン化合物、有機金属ハロゲン化合物、有機酸金属塩、金属アルコキシド、有機金属化合物等を用いることができる。これらは1種類または2種類以上を組み合わせても良い。これらの架橋剤を架橋するために触媒や反応促進剤のような添加剤を加えても良い。

【0026】これらのポリマー、架橋剤を塗布するために適当な溶剤で希釈しても良い。水やメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ジメチルエーテル、イソブチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、クロロホルム等のハロゲン系溶剤等が使用可能である。

【0027】親水性層表面に部分的にインクを受理するところを製造するために感光する物質を混合しても良い。カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、炭化チタン等の金属炭化物、金属ホウ化物、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、アゾ色素、キノン系色素などの有機染料や顔料が使用可能である。

【0028】また、親水性層の製膜性や耐刷性をコントロールするためにフィラーを混合しても良い。シリカやアルミナ、タルク等の無機フィラー、メラミンやアクリルパウダーからなる有機フィラーが使用可能である。

【0029】さらに、親水性層の特性を調整するために各種添加剤を使用しても良い。レベリング剤、湿潤剤、はじき防止剤、粘度調整剤、濡れ性向上剤等が使用可能である。

【0030】これらの材料を混合し基材に塗布する。その方法としては、ワイヤーバーやドクターブレードを用

いた塗布やロールコート、スプレーコート、スクリーン印刷、ディップコート、スピンコート等が挙げられる。親水性層の厚さは0.5～10μm程度である。

【0031】基材に塗布した後架橋する必要がある場合は加熱や加湿、UV照射、EB照射等で架橋しても良い。

【0032】本発明の平版印刷版は、親水性層の表面に多孔質を有することが特徴である。本発明でいう「孔」とは、親水性層の最表面が平坦ではなく、最も厚い部分の最表面よりも凹んで低くなっている部分を指す。そして、その凹みの形状は、円形でも三角形でも多角形でも良いが、その孔の長径が0.01μm～10μm、孔の深さは凹みの縁から0.01μm以上、親水性層の膜厚以下である。

【0033】この孔の深さ方向の形状は、図1(a)に示すように皿形でも良いし、図1(b)に示すように半円形でもよいし、図1(c)に示すように壺形で、孔の中の方が開口部よりもひろくても良い。

【0034】本発明の平版印刷版は、親水性層の表面の孔の開口面積の合計が単位面積あたり1%以上、90%以下であることが好ましい。

【0035】表面に孔を開けるためにはいくつかの方法があり、以下に具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

①親水性層を形成するときに、親水性層を形成する成分に、沸点が60℃以上、120℃以下の揮発しやすい溶

【親水性層用組成A】

ポリアクリルアミド（分子量10000、溶液濃度20重量%）

300重量部

メラミン樹脂（サイメル350：三井サイテック製）

40重量部

触媒（ドデシルベンゼンスルホン酸）（溶液濃度70重量%）

2重量部

水

400重量部

塗布後120℃3時間で架橋し、層厚2μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。架橋後表面をSEMで観察すると、親水性層の表面に平均直径1μmの孔が見られ、単位面積当たりの孔の開口面積率は16%だった。

【親水性層用組成B】

ホープロン3150B（三井化学製、分子量20000）

375重量部

メラミン樹脂（サイメル701：三井サイテック製）

50重量部

塗布後180℃15分で架橋し、層厚3.2μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。表面をSEMで観察すると平均直径0.5μmの孔が見られ、単位面積当たりの孔の開口面積率は7%だった。

【0039】（実施例3）親水性層用組成Cに細かく粉碎した塩化ナトリウム粒をよく混ぜて均一に分散させ

【親水性層用組成C】

ポリ（アクリル酸-アクリロニトリル）共重合体エタノール溶液

（溶液濃度10重量%）

400重量部

エチレングリコールジグリシジルエーテル

60重量部

塩化ナトリウム

5重量部

剤を添加し、親水性層を製膜後加熱して、その溶剤を蒸発させて孔を開ける。

②親水性層に含まれるポリマーや架橋剤、添加剤等の成分またはその一部分がとれて低分子物質になり製膜後蒸発するよう親水性層の成分を調整する。加熱や加湿等の工程（架橋工程）によって低分子物質が蒸発するよう調整しても良い。

③親水性層に含まれる成分に難溶な直径0.01～10μmの細かな粒子を混合・分散させておき、親水性層を製膜後その粒子を、その粒子を溶解する溶剤で溶かしだし、孔を開ける。その粒子だけが溶解する溶剤を用いても良いし、親水性層を架橋させて耐溶剤性を向上させた後溶解しても良い。

④機械的な方法を用いて親水性層表面を粗面化して孔を形成する。例えばサンドブラストや研磨剤で擦っても良い。

【0036】このようにして得られる本発明の平版印刷版では、親水性層のハンドリング時の傷やゴミの付着を避けるためその表面に保護層や保護フィルムを設けても良い。

【0037】

【実施例】以下に本発明における実施例を具体的に示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

（実施例1）PETフィルム（帝人製、フィルム厚188μm）表面に下記の親水性層用組成Aをワイヤーバー#10で塗布した。

【0038】（実施例2）アルミ版（厚み200μm）表面に下引き層としてポリビニルブチラールを1μmの厚みになるように塗布した。溶媒を乾燥後下引き層の上に親水性層用組成Bをワイヤーバー#16で塗布した。

た。その後PET表面にワイヤーバー#20で塗布した。150℃20分架橋させてから室温に冷却後水につけて塩化ナトリウムを溶出し、層厚8μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。表面をSEMで観察すると平均直径5μmの孔が見られ、単位面積当たりの開口面積率は50%だった。

【0040】（実施例4）親水性層用組成DをPET表面にワイヤーバー#30で塗布した。150℃20分架橋させて層厚9μmの親水性層を得た後、表面をサンド

〔親水性層用組成D〕

ホープロンA-330H（三井化学製）	300重量部
尿素樹脂（ユーロイドC1：三井化学製）	20重量部
塩化アンモニウム	1重量部

【0041】（実施例5）PETフィルム（帝人製、フィルム厚188μm）表面に下記の親水性層用組成Eをワイヤーバー#16で塗布した。その後150℃1時間加熱し、層厚3.5μmの親水性層を有する平版印刷版

〔親水性層用組成E〕

デンカポパールW24（電気化学工業株式会社製、PVA）	
（溶液濃度20重量%）	300重量部
グリオキザール（東京化成製、溶液濃度40重量%）	100重量部
メタノール	50重量部

【0042】（比較例1）PETフィルム（帝人製、フィルム厚188μm）表面に下記の親水性層用組成Fをワイヤーバー#10で塗布した。その後110℃1時間

〔親水性層用組成F〕

デンカポパールW24（電気化学工業株式会社製、PVA）	
（溶液濃度20重量%）	300重量部
グリオキザール（東京化成製、溶液濃度40重量%）	100重量部

【0043】（比較例2）PETフィルム（帝人製、フィルム厚188μm）表面に下記の親水性層用組成Gをワイヤーバー#10で塗布した。その後110℃1時間

〔親水性層用組成G〕

デンカポパールW24（電気化学工業株式会社製、PVA）	
（溶液濃度20重量%）	190重量部
グリオキザール（東京化成製、溶液濃度40重量%）	5重量部

【0044】（比較例3）親水性層用組成HをPET表面にワイヤーバー#20で塗布した。150℃20分架

〔親水性層用組成H〕

ポリ（アクリル酸-アクリロニトリル）共重合体MEK溶液	
（溶液濃度20重量%）	200重量部
エチレングリコールジグリシジルエーテル	60重量部

【0045】（比較例4）親水性層用組成IをPET表面にワイヤーバー#30で塗布した。150℃20分架

〔親水性層用組成I〕

ホープロンA-330H（三井化学製）	300重量部
尿素樹脂（ユーロイドC1：三井化学製）	20重量部
塩化アンモニウム	1重量部

【0046】（評価方法）実施例および比較例で得られた平版印刷版を以下に示す試験法で評価した。

《吸水性試験》綿棒に脱イオン水を染み込ませて膜表面を一回擦る。

○：水の濡れ性がよく、瞬時に水を吸い込む。

△：水の吸い込みが遅い。

×：水をはじいてしまい吸い込まない。

《スクラッチ試験》綿棒に脱イオン水を染み込ませて一

ブラスト処理した。SEMで観察すると平均直径8μmの孔が見られ、単位面積当たりの開口面積率は60%だった。

を得た。表面をSEMで観察すると平均直径0.1μmの孔が見られ、単位面積当たりの開口面積率は20%だった。

加熱し、層厚3μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。SEMで観察すると表面は平らだった。

加熱し、層厚2μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。SEMで観察すると表面は平らだった。

橋させ、層厚8μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。SEMで観察すると表面は平らだった。

橋させ、層厚9μmの親水性層を有する平版印刷版を得た。SEMで観察すると表面は平らだった。

定の力で親水性層の表面を往復50回擦る。

○：親水性層に変化無し。

△：少し削れる。

×：完全に剥がれる。

《平版印刷試験》オフセット印刷機にセットし、湿し水とインクをローラーから供給しながら紙に印刷を行う。

○：PET表面にはインクが付着するが親水性層用樹脂部分にはインクが付着しない。

△：親水性層用樹脂部分は地汚れする。

×：PETフィルムと同様にインクが付着する。

【0047】

【表1】

試験結果

	吸水性試験	スクラッチ試験	印刷試験	コメント
実施例1	○	○	○	
実施例2	○	○	○	
実施例3	○	○	○	
実施例4	○	○	○	
実施例5	○	○	○	
比較例1	△	○	×	吸水性低い
比較例2	○	△	膜が剝離	塗膜が弱い
比較例3	○	○	×	地汚れする
比較例4	△	○	×	水の吸い込みが悪い

【0048】表から明らかのように、本発明の印刷版は、親水性層の表面に多孔質を有するため吸水スピードが速く、また水の保持力がある。そのため架橋剤の割合を増やすことができるので親水性層の強度を高くすることが可能である。

【0049】

【発明の効果】本発明により、親水性と耐水性・耐刷性

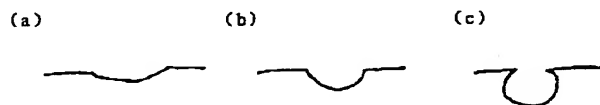
を備えた親水性層を有する平版印刷版を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の平版印刷版の親水性層表面の孔の形状の一例を示す図

(a) 皿形 (b) 半円形 (c) 壺形

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 間瀬 比呂志  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内  
(72)発明者 佐藤 徹  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三  
井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA06 CA03 CA20  
2H114 AA04 AA21 DA32 DA34 DA43  
DA44 DA46 DA50 DA51 DA53  
DA56 DA59 EA03 FA01 FA09  
FA15 GA01